CREAVIS GESELLSCHA

Patente - Marke

Bau 1042 - PB

D-45764 Mari

ALLEMAGNE

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

EM/OZ/WZ/A Schi Ra AU 3 0. NOV. 2000 Aol Date of mailing (day/month/year) 23 November 2000 (23.11.00) Termin >HU Applicant's or agent's file reference IMPORTANT NOTICE O.Z. 5448-WO

International application No. PCT/EP00/02799

International filing date (day/month/year) 30 March 2000 (30.03.00)

Priority date (day/month/year) 12 May 1999 (12.05.99)

FT FÜR

DEGUSSA-HÜLS

PATENTE A MARKEN

Standort Marl

SB

8 н

No

TECHNOLOGIE EMOPINATION APPLOING MISSE

R

Kor

Applicant

CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH et al.

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice: AU, KR, US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

BR,CA,CN,EP,IL,JP,NO,NZ,PL,RU

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 23 November 2000 (23.11.00) under No. WO 00/69936

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

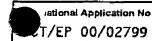
The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

J. Zahra

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Telephone No. (41-22) 338.83.38



A CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F220/34 C08F COBF220/60 C08J7/18 A01N33/02 A01N37/12 10 mm (10 mm) A01N37/20 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) And the same of th COSF AOIN A61L COSJ Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) And the second that the first of the second EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Category * Relevant to claim No. X US 5 208 016 A (ASAO KOUICHIRO ET AL) 1-6, 4 May 1993 (1993-05-04) 11-16. 21-24 column 1, line 45 -column 2, line 2 column 4, line 1 - line 26 column 5, line 25 - line 38 column 5, line 59 -column 6, line 16 * Beispiel 8 (reference example 8) * * Tabelle 5 - sample E * claims 1,2 Y EP 0 862 858 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 1-24 9 September 1998 (1998-09-09) cited in the application page 2, line 53 -page 3, line 29 A Section of Section 2 claims 1-14 X Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: "I" later document published after the international fiting date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the ctaimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation of other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled document referring to an oral disclosure, use, exhibition or document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed in the art. "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 2 August 2000 10/08/2000

NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016 Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

1

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2

Authorized officer

Bettels, B

	INTERNATIONAL SEARCH REPORT		plication No	
		PCT/EP 00	0/02799	
C.(Continue Category *	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		Relevant to claim No.	
,	EP 0 872 512 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 21 October 1998 (1998-10-21) cited in the application column 6, line 29 -column 13, line 18 examples		1-24	
	claims 1,2,4,5,7,9-22			
]				
			j	
			* * (
			11 - 12 - 12 - 12 - 12 - 12 - 12 - 12 -	
			į	
			i į	
			1 ! :	
			9 1 1	
			. Paramit school of	
	; ·		· !	
	:			
			77 4 77 ° 17 74 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4	
				:
			;	
			!!	
			3 0 1	ì
	<u>!</u>		:	
	· ·		i. K	

1

	ini	On on patent family m		ations	00/02799
Patent document cited in search repo		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5208016	Α	04-05-1993	EP JP JP	0331528 A 2036106 A 2661241 B	06-09-1989 06-02-1990 08-10-1997
EP 0862858	A	09-09-1998	DE CA JP NO US	19709075 A 2231101 A 10251350 A 980981 A 5967714 A	10-09-1998 06-09-1998 22-09-1998 07-09-1998 19-10-1999
EP 0872512	A	21-10-1998	DE DE DE CA JP US	19715449 A 19732586 A 19754565 A 2234538 A 10298320 A 6001894 A	15-10-1998 04-02-1999 10-06-1999 14-10-1998 10-11-1998 14-12-1999
				:	:
				:	
					; ·
				:	: :
				:	,
				:	 : :
		•		, ,	
					(
				•	A PART TO A PART TO THE PART T
				i	
				•	;; ; ; ; ; ;
				· ·	* ***
				•	\$:
				:	

Form PCT/ISA/210 (patent lamily annex) (July 1992)

Translation

PATENT COOPERATION TREATY





INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

	T T			
Applicant's or agent's file reference O.Z. 5448-WO	FOR FURTHER ACTION		cation of Transmittal of International Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No.	International filing date (day/r	g date (day/month/year) Priority date (day/month/		
PCT/EP00/02799	30 March 2000 (30.	03.00)	12 May 1999 (12.05.99)	
International Patent Classification (IPC) or n C08F 220/34	ational classification and IPC			
Applicant CREAVIS GESELLS	CHAFT FÜR TECHNOL	OGIE UND	INNOVATION MBH	
This international preliminary example Authority and is transmitted to the appropriate to the appropria			International Preliminary Examining	
2. This REPORT consists of a total of	6 sheets, including	ng this cover s	heet.	
been amended and are the be (see Rule 70.16 and Section		containing re	ion, claims and/or drawings which have ctifications made before this Authority the PCT).	
This report contains indications relat	ting to the following items:			
Basis of the report	-			
" U				
U		ny, mvenuve s	tep and industrial applicability	
IV Lack of unity of in				
V Reasoned statement citations and expla	nt under Article 35(2) with regain the statement of the s	rd to novelty, i	nventive step or industrial applicability;	
VI Certain documents	cited			
VII Certain defects in t	the international application			
VIII Certain observation	ns on the international application	on		
Data de la inicia de la			0.4.1	
Date of submission of the demand		f completion o	I this report	
08 September 2000 (08.	09.00)	07 A	august 2001 (07.08.2001)	
Name and mailing address of the IPEA/EP	Author	ized officer	/	
Facsimile No.	Teleph	one No.		

Form PCT/IPEA/409 (cover sheet) (January 1994)

INTERNATIONAL PREMINARY EXAMINATION REPORT



	t has been drawn o le 14 are referred to	n the basis in this report	of (Replacement sheet t as "originally filed"	ets which have been furnished to the " and are not annexed to the repo	e receiving Office in response to an invation ort since they do not contain amendment)
\boxtimes	the international	application	as originally filed.		
П	the description,	pages	1,5,10-13	, as originally filed,	
		pages		, filed with the demand,	
	*	pages	2-4,6-9,14-16	, filed with the letter of	27 April 2000 (27,04,2000)
		pages		, filed with the letter of	
	the claims,	Nos		, as originally filed,	
		Nos		, as amended under Article	19,
		Nos.		, filed with the demand,	
		Nos	1-22	, filed with the letter of	27 April 2000 (27.04.2000)
		Nos		, filed with the letter of	
П	the drawings,	sheets/fig	•	, as originally filed,	
لـــــا 		sheets/fig		, filed with the demand,	
		sheets/fig		, filed with the letter of	
		sheets/fig		, filed with the letter of	
he ameno	dments have result	ted in the ca	ncellation of:		
	the description,	pages		_	
	the claims,	Nos		_	
	the drawings,	sheets/fig		_	
		losure as file		amendments had not been made the Supplemental Box (Rule 70	t, since they have been considered .2(c)).
dditional	,				
dditional					
dditional		·		,	
dditional		·			
dditional		·			
dditional		•		•	
dditional		•			
dditional					
dditional					
dditional					

 Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement			
Novelty (N)	Claims	6-9, 15-18	YES
	Claims	1-5, 10-14, 19-22	_ NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-22	NO NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-22	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1.

Reference is made to the following documents:

<u>r</u> ---:

D1: US-A-5 208 016 D2: EP-A-0 862 858.

2.

The subject matter of Claims 1-5, 10-14 and 19-22 is not novel (PCT Article 33(2)).

D1 describes antimicrobial substances and methods for producing same. In Example 8 (ref.ex. 8 in columns 6, 8) a monomeric mixture consisting of dimethylaminoethyl methacrylate (component I), dimethylaminopropyl acrylamide (component II) and ethylene is polymerised. The biocidal copolymers produced in this manner can be used in, inter alia, nappies and coatings (col. 5, line 59 - col. 6, line 3). With two tertiary amines as a components I and II, D1, Example 8, corresponds to the preferred embodiment of the present application (see examples). The present wording of the present claims does not exclude the presence of further polymerisable monomer components. Thus, the subject matter of Claims 1-5, 10-14 and 19-22 is already known from D1.

3.

The subject matter of Claims 6-9 and 15-18 is not inventive (PCT Article 33(3)).

D2 is considered the prior art closest to the subject matter of the aforementioned claims. It discloses an antimicrobial copolymer containing t-butylaminoethyl acrylate - a secondary amine - and at least one further aliphatically unsaturated monomer. The secondary amine can be copolymerised with a plurality of other monomers, including those with primary, secondary or tertiary amino groups (p. 3, lines 11-49), wherein copolymerisation can take place directly on the substrate surface either with a radical initiator or by means of radiation-induced grafting (Examples 3, 4). The polymers produced in this manner are used for antimicrobial coating in the field of sanitation and hygiene and can also serve as paints. The distinguishing feature between D2 and the present application is the use of a secondary amine - and not, as is demanded in the present case, that of a tertiary amine - as component I.

With respect to D2, the objective **problem** addressed by the present application must be considered that of providing an alternative microbicidal coating.

The solution is the use of component I.

The copolymerisation of a secondary amine (corresponding to component I) with a broad selection of olefinically unsaturated monomers is already known from D2. D2 also teaches that aliphatically unsaturated monomers with both primary, secondary and tertiary amino groups can be used as component II. It must be assumed that all of these substances can be used as equivalents in the sense of the application, such that any of these three different amines could replace any other in the polymers without affecting the antimicrobial effect. With respect to D1, which describes the combination of two unsaturated tertiary

amines, the present modification, that is, the replacement of a secondary amine by a tertiary amine, appears to be obvious in the attempt to obtain an alternative product and does not require any inventive step.

3a. Claims 15-18: Since the method known from D2 was merely able to be used by analogy on the compositions known from D1, the subject matter of these claims is not inventive.

3b. Claims 6-9: The antimicrobial coatings are not inventive either, for the reasons set forth in points 3 and 3a.

An inventive step can only be acknowledged in the present case if it can be proven in an appropriate manner, such as by the presentation of comparative examples, that the present polymers do have a technical effect such as an improved antimicrobial effectiveness compared to the closest prior art D2. Such proof (for example, the present examples compared to polymers produced according to D2) has not been provided sufficiently hitherto, such that at present it is not apparent that the present polymers do really have an improved antimicrobial effectiveness compared to D2. In particular, it is not clear that the results in the present application and those of D2 were achieved using the same test parameters (kind of bacterial suspension used in the test, temperature, concentration, duration):

a. D2 merely mentions an incubation of <u>up to</u> 3 hours (p. 5, line 52), after which the inactivity rate of the *Klebsiella pneumoniae* (Example 4, Table 1) not examined in the present case was 99.9% in all cases. D2 gives no <u>details</u> as to other bacterial suspensions used in the test or the precise duration of the incubation, such that the antimicrobial effect might be achieved considerably more quickly than in 3 hours.

INTERNATIONAL PRELIDENTARY EXAMINATION REPORT

International application No. FEP 00/02799

b. With respect to *Pseudomonas aeruginosa*, the present Examples 2b and 4b describe a reduction in the bacterial count from 10⁷ to 10⁴. An inactivity rate of 99.9% can be calculated therefrom after 60 minutes contact time. According to D2 (col. 7, lines 39-47), the inactivity rate in all examined cases of test bacteria – thus including *Pseudomonas aeruginosa* – is greater than 99%. The higher antimicrobial degree of effectiveness of the present polymers is therefore not at all clearly proven. An inventive step can only be acknowledged in the case of clear proof being provided.

INTERNATIONAL PRELITARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PORT P 00/02799

VIII.	Certain	observations of	the i	international	ap	plication
-------	---------	-----------------	-------	---------------	----	-----------

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

4.

Use Claims 19-22 should merely refer to substance Claims 1-5, since the aspect of the coating as per Claims 6-9 is already contained in their definition (PCT Article 6).

PATENT COOPERATION TREAT

To:

From the	INTERNATIONAL	BUREAU
----------	---------------	---------------

PCT

Ĭ

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

Date of mailing:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT

2011 South Clark Place Room CP2/5C24

Arlington, VA 22202 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

23 November 2000 (23.11.00)	in its capacity as elected Office			
International application No.: PCT/EP00/02799	Applicant's or agent's file reference: O.Z. 5448-WO			
International filing date: 30 March 2000 (30.03.00)	Priority date: 12 May 1999 (12.05.99)			
Applicant: OTTERSBACH, Peter et al				

1.	The designated Office is hereby notified of its election made:
	X in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:
	08 September 2000 (08.09.00)
	in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:
2.	The election X was
	was not
	made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Authorized officer:

J. Zahra

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

RGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANME ÖNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM 🤻 KTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

C08F 220/34, 220/60, C08J 7/18, A01N 33/02, 37/12, 37/20

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/69936

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

23. November 2000 (23.11.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/02799

A1

(22) Internationales Anmeldedatum:

30. März 2000 (30.03.00)

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, IL, JP, KR, NO, NZ, PL, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

199 21 895.1

12. Mai 1999 (12.05.99)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVA-TION MBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, D-45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OTTERSBACH, Peter [DE/DE]; Zum Beuel 14, D-51570 Windeck (DE). KOSSMANN, Beate [DE/DE]; Ribbertstrasse 13, D-58091 Hagen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; Patente -Marken, Bau 1042 - PB 15, D-45764 Marl (DE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: ANTIMICROBIAL COPOLYMERS

(54) Bezeichnung: ANTIMIKROBIELLE COPOLYMERE

(57) Abstract

The invention relates to antimicrobial copolymers that are obtained by copolymerization of aliphatically unsaturated monomers that are functionalized by an ester group and at least singly by a tertiary amine group (component I) with another aliphatically unsaturated monomer that is at least singly functionalized by an amine group (component II), whereby component I and component II are different. Further aliphatically unsaturated monomers can be used as the component III for copolymerization. The antimicrobial polymers of the invention can be used as a microbicidal coating inter alia on hygiene articles or in the medical field as well as in lacquers and protective coatings.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft antimikrobielle Copolymere, die durch Copolymerisation von aliphatisch ungesättigten Monomeren, die durch eine Estergruppe und mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind (Komponente I), mit einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren, das mindestens einfach durch eine Aminogruppe funktionalisiert ist (Komponente II), wobei Komponente I und Komponente II voneinander verschieden sind, erhalten werden. Zur Copolymerisation können als Komponente III weitere aliphatisch ungesättigte Monomere eingesetzt werden. Die antimikrobiellen Polymere können als mikrobizide Beschichtung u.a. auf Hygieneartikeln oder im medizinischen Bereich sowie in Lacken oder Schutzanstrichen verwendet werden.

10

15

20

25

30

Antimikr bielle C polymere

Die Erfindung betrifft antimikrobielle Polymere, erhältlich durch Copolymerisation von aliphatisch ungesättigten Monomeren mit Amino- und Esterfunktionalitäten, mit einem oder mehreren aliphatisch ungesättigten aminofunktionalisierten Monomeren, ein Verfahren zur Herstellung der Copolymere und deren Verwendung.

Desweiteren betrifft die Erfindung antimikrobielle Polymere, erhältlich durch Pfropfcopolymerisation von ester- und aminofunktionalisierten, aliphatisch ungesättigten Monomeren, ein Verfahren zur Herstellung der Pfropfpolymere und deren Verwendung.

Besiedlungen und Ausbreitungen von Bakterien auf Oberflächen von Rohrleitungen, Behältern oder Verpackungen sind im hohen Maße unerwünscht. Es bilden sich häufig Schleimschichten, die Mikrobenpopulationen extrem ansteigen lassen, die Wasser-, Getränke- und Lebensmittelqualitäten nachhaltig beeinträchtigen und sogar zum Verderben der Ware sowie zur gesundheitlichen Schädigung der Verbraucher führen können.

Aus allen Lebensbereichen, in denen Hygiene von Bedeutung ist, sind Bakterien fernzuhalten. Davon betroffen sind Textilien für den direkten Körperkontakt, insbesondere für den Intimbereich und für die Kranken- und Altenpflege. Außerdem sind Bakterien fernzuhalten von Möbel- und Geräteoberflächen in Pflegestationen, insbesondere im Bereich der Intensivpflege und der Kleinstkinder-Pflege, in Krankenhäusern, insbesondere in Räumen für medizinische Eingriffe und in Isolierstationen für kritische Infektionsfälle sowie in Toiletten.

Gegenwärtig werden Geräte, Oberflächen von Möbeln und Textilien gegen Bakterien im Bedarfsfall oder auch vorsorglich mit Chemikalien oder deren Lösungen sowie Mischungen behandelt, die als Desinfektionsmittel mehr oder weniger breit und massiv antimikrobiell wirken. Solche chemischen Mittel wirken unspezifisch, sind häufig selbst toxisch oder reizend oder bilden gesundheitlich bedenkliche Abbauprodukte. Häufig zeigen sich auch Unverträglichkeiten bei entsprechend sensibilisierten Personen.

Eine weitere Vorgehensweise gegen oberflächige Bakterienausbreitungen stellt die Einarbeitung antimikrobiell wirkender Substanzen in eine Matrix dar.

durch Pfropfcopolymerisation dieser Komponenten auf einem Substrat, Polymere mit einer Oberfläche erhalten werden, die dauerhaft mikrobizid ist, durch Lösemittel und physikalische Beanspruchungen nicht angegriffen wird und keine Migration zeigt. Dabei ist es nicht nötig, weitere biozide Wirkstoffe einzusetzen.

5

10

15

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher antimikrobielle Polymere, die durch Copolymerisation von aliphatisch, ungesättigten Monomeren, die durch eine Estergruppe und mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind (Komponente I), mit einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren, das mindestens einfach durch eine Aminogruppe funktionalisiert ist (Komponente II), wobei Komponente I und Komponente II voneinander verschieden sind, erhalten werden.

Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung antimikrobieller Polymere, die durch Pfropfcopolymerisation von aliphatisch ungesättigten Monomeren, die durch eine Estergruppe und mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind (Komponente I), mit einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren, das mindestens einfach durch eine Aminogruppe funktionalisiert ist (Komponente II), wobei Komponente I und Komponente II voneinander verschieden sind, erhalten werden.

20

Die Copolymerisation der Komponenten I und II kann auch mit weiteren, aliphatisch ungesättigten Monomeren (Komponente III) durchgeführt werden.

25 Est ami

Die Komponente I kann aus aliphatisch ungesättigten Monomeren bestehen, die in ihrer Estergruppe mindestens einfach, bevorzugt durch eine tertiäre Aminogruppe aminofunktionalisiert sind. Besonders bevorzugte Monomere für Komponente I sind Acrylsäureester oder Metacrylsäureester, die mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind. Die bevorzugte Position der Aminogruppe ist auch hier in der Esterfunktion.

30

Die erfindungsgemäß eingesetzten, mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisierten, aliphatisch ungesättigten Monomeren der Komponenten I oder II können

Als Comonomerbausteine für Komponente I eignen sich z.B. Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, Methacrylsäure-2-dimethylaminoethylester, Methacrylsäure-3-dimethylaminopropylamid, Acrylsäure-2-diethylaminoethylester, Acrylsäure-2-dimethylaminopropylester, Acrylsäure-3-dimethylamino-2,2-dimethylpropylester.

Methacrylsäure-3-dimethylaminoethylester, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester, Acrylsäure-3-dimethylamino-2,2-dimethylpropylester.

Für Komponente II eignen sich alle aliphatisch ungesättigten Monomere, die zumindest eine Aminofunktion besitzen. Diese Aminofunktion kann primär, sekundär, tertiär oder quartär sein.

- Als aliphatisch ungesättigte Monomere mit zumindest einer primären Aminofunktion eignen sich z.B. 1-Amino-2-propen, N-6-Aminohexyl-2-propenamid, N-3-Aminopropylmethacrylamid-hydrochlorid, Methacrylsäure-2-aminoethylester-hydrochlorid und 3-Aminopropyl-vinylether.
- Als Comonomerbausteine mit mindestens einer sekundären Aminofunktion eignen sich, neben 15 den in den europäischen Anmeldungen 0 862 858 und 0 862 859 beschriebenen sekundäraminofunktionalisierten Acrylbzw. Methacrylsäureestern, z.B. Phenylmethylamino-2-butensäureethylester, 3-Ethylamino-2-butensäureethylester, 3-Methylamino-2-butensäureethylester, 3-Methylamino-1-phenyl-2-propen-1-on, 2-Methyl-N-4methylamino-1-anthrachinoyl-acrylamid, 20 N-9,10-Dihydro-4-(4-methylphenylamino)-9,10dioxo-1-anthrachinyl-2-methyl-propenamid, 2-Hydroxy-3-(3-triethoxysilylpropylamino)-2propensäurepropylester, 1-(1-Methylethylamino)-3-(2-(2-propenyl)-phenoxy)-2-3-Phenylamino-3-methyl-2-butensäure-ethylester, propanolhydrochlorid, Methylethylamino)-3-(2-(2-propenyloxy)-phenoxy)-2-propanolhydrochlorid, 2-Acrylamido-2methoxyessigsäuremethylester, 2-Acetamidoacrylsäuremethylester, Acrylsäure-tert.-butylamid, 25 2-Hydroxy-N-2-propenyl-benzamid, N-Methyl-2-propenamid.

Aliphatisch ungesättigte Monomere mit zumindest einer tertiären Aminofunktion sind z.B. Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, Methacrylsäure-2-dimethylaminoethylester, Methacrylsäure-2-dimethylaminopropylamid, Acrylsäure-2-diethylaminoethylester, Acrylsäure-2-dimethylaminoethylester, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester, Acrylsäure-3-dimethylamino-2,2-dimethylpropylester.

5

10

25

30

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die antimikrobiellen Polymere durch Pfropfpolymerisation eines Substrats mit den Komponenten I und II bzw. I, II und III erhalten werden. Die Pfropfung des Substrats ermöglicht eine kovalente Anbindung des antimikrobiellen Polymers an das Substrat. Als Substrate können alle polymeren Materialien, wie die bereits genannten Kunststoffe eingesetzt werden.

Die Oberflächen der Substrate können vor der Pfropfcopolymerisation nach einer Reihe von Methoden aktiviert werden. Hier können alle Standardmethoden zur Aktivierung von polymeren Oberflächen zum Einsatz kommen; Beispielsweise ist die Aktivierung des Substrats vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung, Coronabehandlung, Beflammung, Ozonisierung, elektrische Entladung der γ-Strahlung, eingesetzte Methoden. Zweckmäßig werden die Oberflächen zuvor in bekannter Weise mittels eines Lösemittels von Ölen, Fetten oder anderen Verunreinigungen befreit.

Die Aktivierung der Substrate kann durch UV-Strahlung im Wellenlängenbereich 170- 400 nm, bevorzugt 170-250 nm erfolgen. Eine geeignete Strahlenquelle ist z. B ein UV-Excimer-Gerät HERAEUS Noblelight, Hanau, Deutschland. Aber auch Quecksilberdampflampen eignen sich zur Substrataktivierung, sofern sie erhebliche Strahlungsanteile in den genannten Bereichen emittieren. Die Expositionszeit beträgt im allgemeinen 0.1 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten.

Die Aktivierung der Standardpolymeren mit UV-Strahlung kann weiterhin mit einem zusätzlichen Photosensibilisator erfolgen. Hierzu wird der Photosensibilisator, wie z. B. Benzophenon auf die Substratoberfläche aufgebracht und bestrahlt. Dies kann ebenfalls mit einer Quecksilberdampflampe mit Expositionszeiten von 0.1 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten, erfolgen.

Die Aktivierung kann erfindungsgemäß auch durch Plasmabehandlung mittels eines RF- oder Mikrowellenplasma (Hexagon, Fa. Technics Plasma, 85551 Kirchheim, Deutschland) in Luft, Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre erreicht werden. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 2 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 5 Sekunden bis 10 Minuten. Der

5

20

25

30

haben sich in der Praxis bewährt und ergeben im allgemeinen in einem Durchgang zusammenhängende, die Substratoberfläche bedeckende Beschichtungen mit Schichtdicken, die mehr als 0.1 µm betragen können.

Die Propfcopolymerisation der auf die aktivierten Oberflächen aufgebrachten Monomeren (Komponenten) kann zweckmäßig durch Strahlen im kurzwelligen Segment des sichtbaren Bereiches oder im langwelligen Segment des UV-Bereiches der elektromagnetischen Strahlung initiiert werden. Gut geeignet ist z. B. die Strahlung eines UV-Excimers der Wellenlängen 250 bis 500 nm, vorzugsweise von 290 bis 320 nm. Auch hier sind Quecksilberdampflampen geeignet, sofern sie erhebliche Strahlungsanteile in den genannten Bereichen emittieren. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 10 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 2 bis 15 Minuten.

Weiterhin läßt sich eine Pfropfcopolymerisation auch durch ein Verfahren erreichen, das in der europäischen Patentanmeldung 0 872 512 beschrieben ist, und auf einer Pfropfpolymerisation von eingequollenen Monomer- und Initiatormolekülen beruht.

Die nach den erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten antimikrobiellen Copolymere aus den Komponenten I und II bzw. I, II und III zeigen auch ohne Pfropfung auf eine Substratoberfläche ein mikrobizides oder antimikrobielles Verhalten.

Wird das erfindungsgemäße Verfahren ohne Pfropfung direkt auf der Substratoberfläche angewendet, so können übliche Radikalinitiatoren zugesetzt werden. Als Initiatoren lassen sich u. a. Azonitrile, Alkylperoxide, Hydroperoxide, Acylperoxide, Peroxoketone, Perester, Peroxocarbonate, Peroxodisulfat, Persulfat und alle üblichen Photoinitiatoren wie z. B. Acetophenone, α-Hydroxyketone, Dimethylketale und und Benzophenon verwenden. Die Polymerisationsinitiierung kann weiterhin auch thermisch oder wie bereits ausgeführt, durch elektromagnetische Strahlung, wie z. B. UV-Licht oder γ-Strahlung erfolgen.

Verwendung der modifizierten Polymersubstrate

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung der erfindungsgemäßen antimikrobiellen Copolymere zur Herstellung von antimikrobiell

- Haus: Bedachungen, Keller, Wände, Fassaden, Gewächshäuser, Sonnenschutz, Gartenzäune, Holzschutz
- Sanitär: Öffentliche Toiletten, Badezimmer, Duschvorhänge, Toilettenartikel, Schwimmbad, Sauna, Fugen, Dichtmassen
- 5 Lebensmittel: Maschinen, Küche, Küchenartikel, Schwämme, Spielwaren, Lebensmittelverpackungen, Milchverarbeitung, Trinkwassersysteme, Kosmetik
 - Maschinenteile: Klimaanlagen, Ionentauscher, Brauchwasser, Solaranlagen, Wärmetauscher, Bioreaktoren, Membranen
 - Medizintechnik: Kontaktlinsen, Windeln, Membranen, Implantate
- Gebrauchsgegenstände: Autositze, Kleidung (Strümpfe, Sportbekleidung) ,
 Krankenhauseinrichtungen, Türgriffe, Telefonhörer, Öffentliche Verkehrsmittel,
 Tierkäfige, Registrierkassen, Teppichboden, Tapeten

Zur weiteren Beschreibung der vorliegenden Erfindung werden die folgenden Beispiele gegeben, die die Erfindung weiter erläutern, nicht aber ihren Umfang begrenzen sollen, wie er in den Patentansprüchen dargelegt ist.

20

25

30

Beispiel 1:

6 ml Methacrylsäure-3-dimethylaminopropylamid (Fa. Aldrich), 6 ml Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester (Fa. Aldrich) und 60 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 1 n-Hexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 2b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 2 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10⁷ auf 10⁴ abgefallen.

13

Beispiel 3:

10

5 ml Methacrylsäure-3-dimethylaminopropylamid (Fa. Aldrich), 7 ml Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester (Fa. Aldrich) und 60 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l n-Hexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 3a:

20 0,05 g des Produktes aus Beispiel 3 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

25 Beispiel 3b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 3 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10⁷ auf 10³ abgefallen.

PCT/EP00/02799

mit 100 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet.

15

Beispiel 5a:

5 0,05 g des Produktes aus Beispiel 5 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10⁷ auf 10² abgefallen.

10 Beispiel 5b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 5 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10⁷ auf 10³ abgefallen.

15

20

30

Beispiel 6:

4 g Methacrylsäure-3-dimethylaminopropylamid (Fa. Aldrich), 4 g Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester (Fa. Aldrich), 2,5 g Butylmethacrylat (Fa. Aldrich) und 65 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l n-Hexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 6a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 6 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

WO 00/69936 PCT/EP00/02799

Patentansprüche:

5

1. Antimikrobielle Copolymere, erhältlich durch Copolymerisation von aliphatisch ungesättigten Monomeren, die durch eine Estergruppe und mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind (Komponente I), mit einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren, das mindestens einfach durch eine Aminogruppe funktionalisiert ist (Komponente II), wobei Komponente I und Komponente II voneinander verschieden sind.

10 2. Antimikrobielle Copolymere nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Copolymerisation mit weiteren, aliphatisch ungesättigten Monomeren (Komponente III) durchgeführt wird.

15 3. Antimikrobielle Copolymere nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

daß Komponente II aus aliphatisch ungesättigten Monomeren besteht, die mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind.

20 4. Antimikrobielle Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet,

daß Komponente I aus aliphatisch ungesättigten Monomeren besteht, die in ihrer Estergruppe mindestens einfach durch eine Aminogruppe funktionalisiert sind.

25 5. Antimikrobielle Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

daß Komponente I aus Acrylsäureester oder Methacrylsäureestern besteht, die mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind.

 Antimikrobielle Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, 5

- 11. Verfahren zur Herstellung antimikrobieller Copolymere durch Copolymerisation von aliphatisch ungesättigten Monomeren, die durch eine Estergruppe und eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind (Komponente I), mit einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren, das mindestens einfach durch eine Aminogruppe funktionalisiert ist (Komponente II), wobei Komponente I und Komponente II voneinander verschieden sind.
- Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,
- 10 daß die Copolymerisation mit weiteren, aliphatisch ungesättigten Monomeren (Komponente III) durchgeführt wird.
 - 13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet,
- daß Komponente II aus aliphatisch ungesättigten Monomeren besteht, die mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind.
 - Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet,
- daß Komponente I aus aliphatisch ungesättigten Monomeren besteht, die in ihrer Estergruppe mindestens einfach durch eine Aminogruppe funktionalisiert sind.
 - Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet,
- daß Komponente I aus Acrylsäureester oder Methacrylsäureestern besteht, die mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind.
 - Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet,
- daß für Komponente I und II jeweils durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisierte aliphatisch ungesättigte Monomere der allgemeinen Formel

- 22. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung von medizintechnischen Artikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Copolymer.
- 23. Verwendung der antimikrobiellen Copolymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung von Hygieneartikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Copolymer.
- 24. Verwendung der antimikrobiellen Copolymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 in
 Lacken, Schutzanstrichen und Beschichtungen.

Application No PCT 00/02799

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F220/34 C08F220/60

A01N37/20

C08J7/18

A01N33/02

A01N37/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F A01N A61L C08J

IPC 7

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to daim No.
X	US 5 208 016 A (ASAO KOUICHIRO ET AL) 4 May 1993 (1993-05-04)	1-6, 11-16, 21-24
	column 1, line 45 -column 2, line 2	
	column 4, line 1 - line 26 column 5, line 25 - line 38	
	column 5, line 59 -column 6, line 16	
	* Beispiel 8 (reference example 8) *	
	* Tabelle 5 - sample E * claims 1,2	
Y	EP 0 862 858 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 9 September 1998 (1998-09-09) cited in the application	1-24
	page 2, line 53 -page 3, line 29 claims 1-14	
i		
	-/	
	,	

X Further documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents :	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filling date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or	cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu- ments, such combination being obvious to a person skilled
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
2 August 2000	10/08/2000
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Bettels, B

1

Informa

patent family members

In Application No
PCT/100/02799

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5208016	A	04-05-1993	EP 0331528 JP 2036106 JP 2661241	Α	06-09-1989 06-02-1990 08-10-1997
EP 0862858	A	09-09-1998	JP 10251350	A A A	10-09-1998 06-09-1998 22-09-1998 07-09-1998 19-10-1999
EP 0872512	A	21-10-1998	DE 19754565 CA 2234538 JP 10298320	A A A A A A	15-10-1998 04-02-1999 10-06-1999 14-10-1998 10-11-1998 14-12-1999

INTERNATIONALER RESHERCHENBERICHT

s Aktenzeichen PCT/--00/02799

KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES PK 7 C08F220/34 C08F220/60

A01N37/20

C08J7/18

A01N33/02

A01N37/12

Nach der Internationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F A01N A61L C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
X	US 5 208 016 A (ASAO KOUICHIRO ET AL) 4. Mai 1993 (1993-05-04) Spalte 1, Zeile 45 -Spalte 2, Zeile 2 Spalte 4, Zeile 1 - Zeile 26 Spalte 5, Zeile 25 - Zeile 38 Spalte 5, Zeile 59 -Spalte 6, Zeile 16 * Beispiel 8 (reference example 8) * * Tabelle 5 - sample E * Ansprüche 1,2	1-6, 11-16, 21-24		
Y	EP 0 862 858 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 9. September 1998 (1998-09-09) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 53 -Seite 3, Zeile 29 Ansprüche 1-14	1-24		

X	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
---	---

X Siehe Anhang Patentfamilie

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie
- ausgeführt)

 Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

 Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Emindu kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. August 2000

10/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bettels, B

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die a



s Aktenzeichen
PCT 00/02799

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
US 520	8016	A	04-05-1993	EP JP JP	0331528 A 2036106 A 2661241 B	A	06-09-1989 06-02-1990 08-10-1997
EP 086	52858	A	09-09-1998	DE CA JP NO US	19709075 A 2231101 A 10251350 A 980981 A 5967714 A	A A A	10-09-1998 06-09-1998 22-09-1998 07-09-1998 19-10-1999
EP 087	72512	A	21-10-1998	DE DE DE CA JP US	19715449 A 19732586 A 19754565 A 2234538 A 10298320 A 6001894 A	A A A	15-10-1998 04-02-1999 10-06-1999 14-10-1998 10-11-1998 14-12-1999

PCT

REC'D 0 8 AUG 2001 INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeic	hen des Anmelders oder Anwalts					
O.Z. 544		WEITERES VORGEHEN		lung über die Übersendung des internationalen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)		
Internationales Aktenzeichen		Internationales Anmeldedatum	(Tag/Monat/Jahr)	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag)		
PCT/EP	00/02799	30/03/2000		12/05/1999		
C08F22	nale Patentklassifikation (IPK) oder 0/34	nationale Klassifikation und IPK				
Anmelder CREAVI	S GESELLSCHAFT FÜR TI	ECHNOLOGIE UND INNO	VATIO			
1. Diese Behö	er internationale vorläufige Prü orde erstellt und wird dem Anmo	fungsbericht wurde von der m elder gemäß Artikel 36 überm	nit der internatio	nalen vorläufigen Prüfung beauftragten		
2. Diese	er BERICHT umfaßt insgesamt	6 Blätter einschließlich dies	es Deckblatts.			
L E	Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT) Diese Anlagen umfassen insgesamt 15 Blätter.					
3. Diese	er Bericht enthält Angaben zu fo					
	☐ Grundlage des Berichts					
11	☐ Priorität	S 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1				
III IV			nderische Tätig	keit und gewerbliche Anwendbarkeit		
V						
VI	☐ Bestimmte angeführte U			3		
VII	☐ Bestimmte Mängel der i	nternationalen Anmeldung				
VIII	Bestimmte Bemerkunge	n zur internationalen Anmeld	ung			
Datum der	Einreichung des Antrags	Datun	der Fertigstellun	g dieses Berichts		
08/09/20	00	07.08	.2001			
	Postanschrift der mit der internation auftragten Behörde:		mächtigter Bedie	nsteter (specific control of the con		
	Europäisches Patentamt - P.B. 56 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 65	Bette	els, B			

Tel. Nr. +31 70 340 4262

INTERNATIONALER VOR LUFIGER **PRÜFUNGSBERICHT**

l. Grı	undlag	des B	richts
--------	--------	-------	--------

 Hinsichtlich der B standteil der internationalen Anmeldung (Ersatzblätter, die dem Anme Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70. B schreibung, Seiten: 				s "ursprünglich				
	1,5	5,10-13	ursprüngliche Fassung					
	2-4	1,6-9,14-16	eingegangen am	05/05/2001	mit Schreiben vom	27/04/2000		
	Pa	tentansprüche, Nr.	:					
	1-2	22	eingegangen am	05/05/2001	mit Schreiben vom	27/04/2000		
2.	die unt Die	Hinsichtlich der Sprache : Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist. Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um						
		die Sprache der Üb Regel 23.1(b)).	oersetzung, die für die Zwecke	der internation	nalen Recherche einge	ereicht worden ist (nach		
		die Veröffentlichun	gssprache der internationalen A	Anmeldung (na	ach Regel 48.3(b)).			
		die Sprache der Üb ist (nach Regel 55.	oersetzung, die für die Zwecke (2 und/oder 55.3).	der internatior	nalen vorläufigen Prüfu	ung eingereicht worden		
3.	Hin inte	sichtlich der in der in rnationale vorläufige	nternationalen Anmeldung offen e Prüfung auf der Grundlage de	barten Nucle e s Sequenzpro	otid- und/oder Amind otokolls durchgeführt w	osäures quenz ist die vorden, das:		
		in der internationale	en Anmeldung in schriftlicher Fo	orm enthalten	ist.			
		zusammen mit der	internationalen Anmeldung in c	omputerlesba	rer Form eingereicht v	vorden ist.		
		bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.						
		bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.						
		Die Erklärung, daß Offenbarungsgehal	das nachträglich eingereichte s t der internationalen Anmeldun	schriftliche Se g im Anmelde	quenzprotokoll nicht ü zeitpunkt hinausgeht,	ber den wurde vorgelegt.		
			die in computerlesbarer Form e ntsprechen, wurde vorgelegt.	erfassten Infor	mationen dem schriftli	ichen		
4.	Aufg	grund der Änderunge	en sind folgende Unterlagen for	tgefallen:		an Africa.		
		Beschreibung,	Seiten:	•		•		
		Ansprüche,	Nr.:		٠.,	·		

		Zeichnungen,	Blatt:		
5.		Dieser Bericht ist ohr angegebenen Gründ eingereichten Fassu	len nach Auffassi	ung der Behö	igen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den örde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich (c)).
		(Auf Ersatzblätter, di beizufügen).	e solche Änderur	ngen enthalte	en, ist unter Punkt 1 hinzuweisen;sie sind diesem Berich
6.	Etw	aige zusätzliche Bem	erkungen:		
V.	Beg gew	gründete Feststellung verblichen Anwendba	g nach Artikel 35 arkeit; Unterlage	5(2) hinsicht en und Erklä	tlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigk it und d ärungen zur Stützung dieser Feststellung
1.	Fest	tstellung			
	Neu	heit (N)	Ja: Nein:	Ansprüche Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

Erfinderische Tätigkeit (ET)

Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken: siehe Beiblatt

Ansprüche Nein: Ansprüche 1-22

Nein: Ansprüche -/-

Ansprüche 1-22

Ja:

Formblatt PCT/IPEA/409 (Felder I-VIII, Blatt 2) (Juli 1998)

Zu Punkt V

Begründete Festst Ilung nach R gel 66.2(a)(ii) hinsichtlich dr N uh it, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlag n und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1.

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: US5208016 D2:EP862858.

2.

Der Gegenstand der Ansprüche 1-5,10-14 und 19-22 ist nicht neu im Sinne von Artikel 33(2) PCT.

D1 beschreibt antimikrobielle Substanzen und deren Herstellungsverfahren. In Beispiel 8 (ref.ex. 8 in Spalten 6,8) wird eine monomere Mischung polymerisiert, die aus Dimethylaminoethylmethacrylat (Komponente I), Dimethylaminopropylacrylamid (Komponente II) und Ethylen besteht. Die so hergestellten bioziden Copolymere finden Anwendung in u.a. Windeln und Beschichtungen (Sp.5, Z.59 - Sp.6, Z.3). D1, Bsp. 8, entspricht mit zwei tertiären Aminen als Komponente I und II der bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung (siehe Beispiele). Die gegenwärtige Formulierung der vorliegenden Ansprüche schließt die Gegenwart weiterer polymerisierbarer Monomerkomponenten nicht aus. Damit ist der Gegenstand der Ansprüche 1-5,10-14 und 19-22 bereits aus D1 bekannt.

3.

Der Gegenstand der Ansprüche 6-9 und 15-18 ist nicht erfinderisch im Sinne von Artikel 33(3) PCT.

D 2 wird als nächstliegender Stand der Technik gegenüber dem Gegenstand der genannten Ansprüche angesehen. Es offenbart ein antimikrobielles Copolymer, das t-Butylaminoethylacrylat - ein sekundäres Amin - und wenigstens ein weiteres aliphatisch ungesättigtes Monomer enthält. Das sekundäre Amin kann mit einer Vielzahl anderer Monomere copolymerisiert werden, darunter auch solche mit primären, sekundären oder tertiären Aminogruppen (S.3, Z.11-49) wobei die Copolymerisation entweder mit einem Radikalinitiator oder auch durch strahlungsinduzierte Pfropfung direkt auf der Substratoberfläche ablaufen kann (Beispiele 3,4). Die so erzeugten Polymere werden



verwendet zur antimikrobiellen Beschichtung im Sanitär- und Hygienebereich und können weiterhin als Anstriche dienen.

Unterscheidungsmerkmal zwischen D 2 und der vorliegenden Anmeldung ist die Verwendung eines sekundären Amins - und nicht wie im vorliegenden Fall gefordert die eines tertiären Amins als Komponente I.

Im Hinblick auf D2 muß die objektive Aufgabe der vorliegenden Anmeldung als die Bereitstellung einer alternativen mikrobiziden Beschichtung formuliert werden.

Lösung ist die Verwendung von Komponente I.

Die Copolymerisation eines (Komponente I entsprechenden) sekundären Amins mit einer breiten Auswahl olefinisch ungesättigter Monomerer ist bereits aus D2 bekannt. D2 lehrt weiterhin, daß als Komponente II aliphatisch ungesättigte Monomere mit sowohl primären, sekundären als auch tertiären Aminogruppen verwendet werden können. Danach muß davon ausgegangen werden, daß alle diese Substanzen gleichwertig brauchbar im Sinne der Anmeldung sind, so daß jedwede dieser drei verschiedenen Amine ein anderes in den Polymeren unter Beibehalt der antimikrobiellen Wirkung ersetzten könnte. Im Hinblick auf D1, das die Kombination zweier ungesättigter tertiärer Amine beschreibt, erscheint die vorliegende Modifikation, d.h der Ersatz eines sekundären durch ein tertiäres Amin, als offensichtlich in dem Bestreben, ein alternatives Produkt zu erhalten, ohne daß dies irgendeiner erfinderischen Tätigkeit bedürfte.

3a. Ansprüche 15-18: da das aus D2 bekannte Verfahren lediglich durch Analogieschluß auf die aus D1 bekannten Zusammensetzungen angewendet werden konnte, ist der Gegenstand dieser Ansprüche nicht erfinderisch.

3b. Ansprüche 6-9: auch die antimikrobiellen Beschichtungen sind aus den unter 3 und 3a dargelegten Gründen nicht erfinderisch.

Eine erfinderische Tätigkeit kann im vorliegenden Fall nur dann anerkannt werden, wenn ein - im Vergleich zum nächstliegenden Stand der Technik D2 - technischer Effekt, etwa eine verbesserte antimikrobielle Wirksamkeit der vorliegenden Polymere in geeigneter Weise belegt werden kann, etwa durch das Vorlegen von Vergleichsbeispielen. Ein solcher Beleg (etwa vorliegende Beispiele im Vergleich zu nach D2 bereiteten Copolymeren) ist bislang in nur unzureichender Weise erbracht worden, so daß augenblicklich nicht nachvollziehbar ist, daß die vorliegenden Polymere auch wirklich eine gegenüber D2 verbesserte antimikrobielle Wirksamkeit haben. Insbesondere ist es nicht eindeutig, das die Ergebnisse in der vorliegenden Anmeldung und die aus D2 auch nach denselben Testparametern (Art der Testkeimsuspension, Temperatur, Konzentration, Zeitdauer)

erzielt worden sind:

- a. In D2 wird lediglich von Inkubierung bis zu 3 Stunden (S. 5, Z. 52) gesprochen, nach der die Inaktivierungsrate bei der im vorliegenden Fall nicht untersuchten Klebsiella pneumoniae (Beispiel 4, Tabelle 1) in allen Fällen 99.9% beträgt. Detaillierte Angaben über andere Testkeimsuspensionen sowie die genaue zeitliche Dauer der Inkubierung fehlen in D2, so daß der antimikrobielle Effekt auch erheblich schneller als in 3h erreicht werden könnte.
- b. Bzgl. Pseudomonas aeruginosa beschreibt das vorliegende Beispiel 2b und 4b eine Abnahme der Keimzahl von 10⁷ auf 10⁴. Daraus errechnet sich eine Inaktivierungsrate von 99.9% nach 60 Minuten Kontaktzeit. Laut D2 (Sp. 7, Z. 39-47) liegt die Inaktivierungsrate in allen untersuchten Fällen von Testkeimen so auch Pseudomonas aeruginosa bei mehr als 99%. Damit ist der höhere antimikrobielle Wirkungsgrad der vorliegenden Polymere also keinesfalls eindeutig bewiesen.

Eine erfinderische Tätigkeit kann nur im Falle eindeutiger Belege anerkannt werden.

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

4.

Die Ansprüche zur Verwendung 19-22 sollten lediglich auf die Stoffansprüche 1-5 bezogen werden, da der Aspekt der Beschichtung gemäß Ansprüchen 6-9 bereits in ihrer Definition enthalten ist (Art. 6 PCT).

Tert.-Butylaminoethylmethacrylat ist ein handelsübliches Monomer der Methacrylatchemie und wird insbesondere als hydrophiler Bestandteil in Copolymerisationen eingesetzt. So wird in EP-PS 0 290 676 der Einsatz verschiedener Polyacrylate und Polymethacrylate als Matrix für die Immobilisierung von bakteriziden quaternären Ammoniumverbindungen beschrieben.

5

10

15

20

25

Aus einem anderen technischen Bereich offenbart US-PS 4 532 269 ein Terpolymer aus Butylmethacrylat, Tributylzinnmethacrylat und tert.-Butylaminoethylmethacrylat. Dieses Polymer wird als antimikrobieller Schiffsanstrich verwendet, wobei das hydrophile tert.-Butylaminoethylmethacrylat die langsame Erosion des Polymers fördert und so das hochtoxische Tributylzinnmethacrylat als antimikrobiellen Wirkstoff freisetzt.

In diesen Anwendungen ist das mit Aminomethacrylaten hergestellte Copolymer nur Matrix oder Trägersubstanz für zugesetzte mikrobizide Wirkstoffe, die aus dem Trägerstoff diffundieren oder migrieren können. Polymere dieser Art verlieren mehr oder weniger schnell ihre Wirkung, wenn an der Oberfläche die notwendige "minimale inhibitorische Konzentration,, (MIK) nicht mehr erreicht wird.

Aus den europäischen Patentanmeldungen 0 862 858 und 0 862 859 ist bekannt, daß Homound Copolymere von tert.-Butylaminoethylmethacrylat, einem Methacrylsäureester mit sekundärer Aminofunktion, inhärent mikrobizide Eigenschaften besitzen. Um unerwünschten Anpassungsvorgängen der mikrobiellen Lebensformen, gerade auch in Anbetracht der aus der Antibiotikaforschung bekannten Resistenzentwicklungen von Keimen, wirksam entgegenzutreten, müssen auch zukünstig Systeme auf Basis neuartiger Zusammensetzungen und verbesserter Wirksamkeit entwickelt werden.

Antimikrobielle Terpolymere, die aminofunktionalisierte Monomere, einen hohen Anteil an Ethylen und ggf. weiteren Monomeren enthalten, sind aus US 5 208 016 bekannt.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neuartige, antimikrobiell wirksame Polymere zu entwickeln. Diese sollen ggf. als Beschichtung die Ansiedelung und Verbreitung von Bakterien auf Oberflächen verhindern.

30

Es wurde nun überraschend gefunden, daß durch Copolymerisation mehrerer Komponenten von aliphatisch, ungesättigten Monomeren, von denen Komponente I durch Estergruppen und tertiäre Aminogruppen und Komponente II durch Aminogruppen funktionalisiert sind, bzw.

durch Pfropfcopolymerisation dieser Komponenten auf einem Substrat, Polymere mit einer Oberfläche erhalten werden, die dauerhaft mikrobizid ist, durch Lösemittel und physikalische Beanspruchungen nicht angegriffen wird und keine Migration zeigt. Dabei ist es nicht nötig, weitere biozide Wirkstoffe einzusetzen.

5

10

15

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher antimikrobielle Polymere, die durch Copolymerisation von aliphatisch, ungesättigten Monomeren, die durch eine Estergruppe und mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind (Komponente I), mit einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren, das mindestens einfach durch eine Aminogruppe funktionalisiert ist (Komponente II), wobei Komponente I und Komponente II voneinander verschieden sind, erhalten werden.

Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung antimikrobieller Polymere, die durch Pfropfcopolymerisation von aliphatisch ungesättigten Monomeren, die durch eine Estergruppe und mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind (Komponente I), mit einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren, das mindestens einfach durch eine Aminogruppe funktionalisiert ist (Komponente II), wobei Komponente I und Komponente II voneinander verschieden sind, erhalten werden.

20

25

Die erfindungsgemäßen Copolymere werden durch Copolymerisation ausschließlich der Komponenten I und II hergestellt. Die Verwendung von weiteren aliphatisch-ungesättigten-Monomeren ist nicht erforderlich.

Die Komponente I kann aus aliphatisch ungesättigten Monomeren bestehen, die in ihrer Estergruppe mindestens einfach, bevorzugt durch eine tertiäre Aminogruppe aminofunktionalisiert sind. Besonders bevorzugte Monomere für Komponente I sind Acrylsäureester oder Metacrylsäureester, die mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind. Die bevorzugte Position der Aminogruppe ist auch hier in der Esterfunktion.

30

Die erfindungsgemäß eingesetzten, mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisierten, aliphatisch ungesättigten Monomeren der Komponenten I oder II können

15

einen Kohlenwasserstoffrest von bis zu 50, bevorzugt bis zu 30, besonders bevorzugt bis zu 22 Kohlenstoffatomen aufweisen. Die Substituenten der Aminogruppe können aliphatische oder vinylische Kohlenwasserstoffreste wie Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Acrylreste oder cyclische Kohlenwasserstoffreste wie substituierte oder unsubstituierte Phenyl- oder Cyclohexylreste mit bis zu 25 Kohlenstoffatomen aufweisen. Weiterhin kann die Aminogruppe auch durch Ketooder Aldehydgruppen wie Acryloyl- oder Oxogruppen substituiert sein. In jedem Fall enthalten die Monomere der Komponente I eine Estergruppe.

Um eine ausreichende Polymerisationsgeschwindigkeit zu erreichen, sollten die erfindungsgemäß eingesetzten Monomere der Komponenten I oder II eine Molmasse von unter 900, bevorzugt unter 550 g/mol aufweisen.

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können für die Komponenten I oder II einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisierte, aliphatisch ungesättigte Monomere der allgemeinen Formel

R₁ N R₂ R₃

mit R₁: Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 50 C-Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können und R₂, R₃: Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 25 C-Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können, wobei R₂ und R₃ gleich oder verschieden sind,

eingesetzt werden, mit der Maßgabe, daß R_1 für Monomere der Komponente I eine Estergruppe enthält.

30 Die Monomeren der Komponente I und II müssen verschieden sein. Exemplarische Kombinationen von Monomeren der Komponenten I und II sind in den Beispielen beschrieben.

Als Monomerbausteine eignen sich auch aliphatisch ungesättigte Monomere, die zumindest eine quartare Aminofunktion besitzen, wie z.B. 3-Methacryloylaminopropyl-trimethylammoniumchlorid, 2- Methacryloyloxyethyl-trimethylammoniumchlorid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat, 3-Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid, Trimethylvinylbenzyl-ammoniumchlorid, 2-Acryloyloxyethyl-4-benzoylbenzyl-dimethylammoniumbromid, 2-Acryloyloxyethyl-trimethylammoniummethosulfat, N,N,N-Trimethylammonium-2-Hydroxy-N,N,N-trimethyl-3-[(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)oxy]-amethenbromid. N,N,N-Trimethyl-2-[(1-oxo-2-propenyl)oxy]-ammoniumethan-memoniumpropanchlorid, thylsulfate, N,N-Diethyl-N-methyl-2-[(1-oxo-2-propenyl)oxy]-ammoniumethan-methylsulfate, N,N,N-Trimethyl-2-[(1-oxo-2-propenyl)oxy]-ammoniumethanchlorid, N,N,N-Trimethyl-2-[(2methyl-1-oxo-2-propenyl)oxy]-ammoniumethanchlorid, N,N,N-Trimethyl-2-[(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)oxy]-ammoniumethan-methylsulfat, N,N,N-triethyl-2-[(1-oxo-2-propenyl)amino]ammoniumethan.

15

10

Die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Copolymere können auch durch Copolymerisation der Komponenten I und II auf einem Substrat hergestellt werden. Es wird eine physisorbierte Beschichtung aus dem antimikrobiellen Copolymer auf dem Substrat erhalten.

20

25

Als Substratmaterialien eigenen sich vor allem alle polymeren Kunststoffe, wie z. B. Polyurethane, Polyamide, Polyester und -ether, Polyetherblockamide, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polycarbonate, Polyorganosiloxane, Polyolefine, Polysulfone, Polyisopren, Poly-Chloropren, Polytetrafluorethylen (PTFE), entsprechende Copolymere und Blends sowie natürliche und synthetische Kautschuke, mit oder ohne strahlungssensitive Gruppen. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich auch auf Oberflächen von lackierten oder anderweitig mit Kunststoff beschichteten Metall-, Glas- oder Holzkörpern anwenden.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die antimikrobiellen Polymere durch Pfropfpolymerisation eines Substrats mit den Komponenten I und II erhalten werden. Die Pfropfung des Substrats ermöglicht eine kovalente Anbindung des antimikrobiellen Polymers an das Substrat. Als Substrate können alle polymeren Materialien, wie die bereits genannten Kunststoffe eingesetzt werden.

Die Oberflächen der Substrate können vor der Pfropfcopolymerisation nach einer Reihe von Methoden aktiviert werden. Hier können alle Standardmethoden zur Aktivierung von polymeren Oberflächen zum Einsatz kommen; Beispielsweise ist die Aktivierung des Substrats vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung, Coronabehandlung, Beflammung, Ozonisierung, elektrische Entladung der γ-Strahlung, eingesetzte Methoden. Zweckmäßig werden die Oberflächen zuvor in bekannter Weise mittels eines Lösemittels von Ölen, Fetten oder anderen Verunreinigungen befreit.

Die Aktivierung der Substrate kann durch UV-Strahlung im Wellenlängenbereich 170- 400 nm, bevorzugt 170-250 nm erfolgen. Eine geeignete Strahlenquelle ist z. B ein UV-Excimer-Gerät HERAEUS Noblelight, Hanau, Deutschland. Aber auch Quecksilberdampflampen eignen sich zur Substrataktivierung, sofern sie erhebliche Strahlungsanteile in den genannten Bereichen emittieren. Die Expositionszeit beträgt im allgemeinen 0.1 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten.

Die Aktivierung der Standardpolymeren mit UV-Strahlung kann weiterhin mit einem zusätzlichen Photosensibilisator erfolgen. Hierzu wird der Photosensibilisator, wie z. B. Benzophenon auf die Substratoberfläche aufgebracht und bestrahlt. Dies kann ebenfalls mit einer Quecksilberdampflampe mit Expositionszeiten von 0.1 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten, erfolgen.

25

Die Aktivierung kann erfindungsgemäß auch durch Plasmabehandlung mittels eines RF- oder Mikrowellenplasma (Hexagon, Fa. Technics Plasma, 85551 Kirchheim, Deutschland) in Luft, Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre erreicht werden. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 2 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 5 Sekunden bis 10 Minuten. Der

Energieeintrag liegt bei Laborgeräten zwischen 100 und 500 W, vorzugsweise zwischen 200 und 300 W.

Weiterhin lassen sich auch Corona-Geräte (Fa. SOFTAL, Hamburg, Deutschland) zur Aktivierung verwenden. Die Expositionszeiten betragen in diesem Falle in der Regel 1 bis 10 Minuten, vorzugsweise 1 bis 60 Sekunden.

Die Aktivierung durch elektrische Entladung, Elektronen- oder γ-Strahlen (z. B. aus einer Kobalt-60-Quelle) sowie die Ozonisierung ermöglicht kurze Expositionszeiten, die im allgemeinen 0.1 bis 60 Sekunden betragen.

10

20

Eine Beflammung von Substrat-Oberflächen führt ebenfalls zu deren Aktivierung. Geeignete Geräte, insbesondere solche mit einer Barriere-Flammfront, lassen sich auf einfache Weise bauen oder beispielsweise beziehen von der Fa. ARCOTEC, 71297 Mönsheim, Deutschland. Sie können mit Kohlenwasserstoffen oder Wasserstoff als Brenngas betrieben werden. In jedem Fall muß eine schädliche Überhitzung des Substrats vermieden werden, was durch innigen Kontakt mit einer gekühlten Metallfläche auf der von der Beflammungsseite abgewandten Substratoberfläche leicht erreicht wird. Die Aktivierung durch Beflammung ist dementsprechend auf verhältnismäßig dunne, flächige Substrate beschränkt. Die Expositionszeiten belaufen sich im allgemeinen auf 0.1 Sekunde bis 1 Minute, vorzugsweise 0.5 bis 2 Sekunden, wobei es sich ausnahmslos um nicht leuchtende Flammen behandelt und die Abstände der Substratoberflächen zur äußeren Flammenfront 0.2 bis 5 cm, vorzugsweise 0.5 bis 2 cm betragen.

Die so aktivierten Substratoberflächen werden nach bekannten Methoden, wie Tauchen, 25 Sprühen oder Streichen, mit den Komponenten I und II gegebenenfalls in Lösung, beschichtet. Als Lösemittel haben sich Wasser und Wasser-Ethanol-Gemische bewährt, doch sind auch andere Lösemittel verwendbar, sofern sie ein ausreichendes Lösevermögen für die Monomeren aufweisen und die Substratoberflächen gut benetzen. Weitere Lösungsmittel sind beispielsweise Ethanol, Methanol, Methylethylketon, Diethylether, Dioxan, Hexan, Heptan, Benzol, Toluol, 30 Chloroform, Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Acetonitril. Lösungen mit Monomerengehalten von 1 bis 10 Gew.-%, beispielsweise mit etwa 5 Gew.-%

5

20

25

30

haben sich in der Praxis bewährt und ergeben im allgemeinen in einem Durchgang zusammenhängende, die Substratoberfläche bedeckende Beschichtungen mit Schichtdicken, die mehr als 0.1 µm betragen können.

Die Propfcopolymerisation der auf die aktivierten Oberflächen aufgebrachten Monomeren (Komponenten) kann zweckmäßig durch Strahlen im kurzwelligen Segment des sichtbaren Bereiches oder im langwelligen Segment des UV-Bereiches der elektromagnetischen Strahlung initiiert werden. Gut geeignet ist z. B. die Strahlung eines UV-Excimers der Wellenlängen 250 bis 500 nm, vorzugsweise von 290 bis 320 nm. Auch hier sind Quecksilberdampflampen geeignet, sofern sie erhebliche Strahlungsanteile in den genannten Bereichen emittieren. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 10 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 2 bis 15 Minuten.

Weiterhin läßt sich eine Pfropfcopolymerisation auch durch ein Verfahren erreichen, das in der europäischen Patentanmeldung 0 872 512 beschrieben ist, und auf einer Pfropfpolymerisation von eingequollenen Monomer- und Initiatormolekülen beruht.

Die nach den erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten antimikrobiellen Copolymere aus den Komponenten I und II zeigen auch ohne Pfropfung auf eine Substratoberfläche ein mikrobizides oder antimikrobielles Verhalten.

Wird das erfindungsgemäße Verfahren ohne Pfropfung direkt auf der Substratoberfläche angewendet, so können übliche Radikalinitiatoren zugesetzt werden. Als Initiatoren lassen sich u. a. Azonitrile, Alkylperoxide, Hydroperoxide, Acylperoxide, Peroxoketone, Perester, Peroxocarbonate, Peroxodisulfat, Persulfat und alle üblichen Photoinitiatoren wie z. B. Acetophenone, α -Hydroxyketone, Dimethylketale und und Benzophenon verwenden. Die Polymerisationsinitiierung kann weiterhin auch thermisch oder wie bereits ausgeführt, durch elektromagnetische Strahlung, wie z. B. UV-Licht oder γ -Strahlung erfolgen.

Verwendung der modifizierten Polymersubstrate

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung der erfindungsgemäßen antimikrobiellen Copolymere zur Herstellung von antimikrobiell

Beispiel 4:

5 ml Acrylsäure-3-dimethylaminopropylamid (Fa. Aldrich), 8 ml Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester (Fa. Aldrich) und 70 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,18 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,6 l n-Hexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 140 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 4a:

10

0,05 g des Produktes aus Beispiel 4 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10⁷ auf 10² abgefallen.

Beispiel 4b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 4 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10⁷ auf 10⁴ abgefallen.

25 Beispiel 5:

4 g Methacrylsäure-3-dimethylaminopropylamid (Fa. Aldrich), 5 g Methacrylsäure-2 diethylaminoethylester (Fa. Aldrich), 3 g Methylmethacrylat (Fa. Aldrich) und 65 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l n-Hexan eingerührt, webei das polymere Produkt ausfällt. nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand

EP 000002799

mit 100 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet.

15

Beispiel 5a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 5 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10⁷ auf 10² abgefallen.

10 Beispiel 5b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 5 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10⁷ auf 10³ abgefallen.

Beispiel 6:

15

25

4 g Methacrylsäure-3-dimethylaminopropylamid (Fa. Aldrich), 4 g Methacrylsäure-2diethylaminoethylester (Fa. Aldrich), 2,5/g Butylmethacrylat (Fa. Aldrich) und 65 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronit/fil gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropst. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 1 n-Hexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 6a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 6 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

Beispiel 6b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 6 werden in 20 ml einer Festkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnemmen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt.

5 Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10⁷ auf 10³ abgefallen.

Patentansprüche:

J.Z. 5448-WO

1. Antimikrobielle Copolymere, erhältlich durch Copolymerisation von aliphatisch ungesättigten Monomeren, die durch eine Estergruppe und mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind (Komponente I), mit einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren, das mindestens einfach durch eine Aminogruppe funktionalisiert ist (Komponente II), wobei Komponente I und Komponente II voneinander verschieden sind.

10

5

03 200

Antimikrobielle Copolymere nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß Komponente II aus aliphatisch ungesättigten Monomeren besteht, die mindestens
einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind.

15

20

30

- 3. Antimikrobielle Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente I aus aliphatisch ungesättigten Monomeren besteht, die in ihrer Estergruppe mindestens einfach durch eine Aminogruppe funktionalisiert sind.
- 4. Antimikrobielle Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,
- daß Komponente I aus Acrylsäureester oder Methacrylsäureestern besteht, die mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind.
 - 5. Antimikrobielle Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,

daß für Komponente I und II jeweils durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisierte aliphatisch ungesättigte Monomere der allgemeinen Formel

R₁ N R₂ R₃

5 mit R_1 :

10

Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 50 C-Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können und

 R_2 , R_3 :

Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 25 C-Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können, wobei R2 und

R₃ gleich oder verschieden sind,

eingesetzt werden, mit der Maßgabe, daß R1 für Monomere der Komponente I eine Estergruppe enthält.

Antimikrobielle Beschichtung aus antimikrobiellen Copolymeren nach einem der 15 Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,

daß die Copolymerisation auf einem Substrat durchgeführt wird.

Antimikrobielle Beschichtung aus antimikrobiellen Copolymeren nach einem Ansprüche 1 20 bis 5,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Copolymerisation als Pfropfpolymerisation eines Substrats durchgeführt wird.

Antimikrobielle Beschichtung nach Anspruch 7, 25

dadurch gekennzeichnet,

daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung, Coronabehandlung, Beflammung, Ozonisierung, elektrische Entladung oder γ-Strahlung aktiviert wird.

30

Antimikrobielle Beschichtung nach Anspruch 7,

dadurch gekennzeichnet,

daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung mit einem Photoinitiator aktiviert wird.

5

- 10. Verfahren zur Herstellung antimikrobieller Copolymere durch Copolymerisation von aliphatisch ungesättigten Monomeren, die durch eine Estergruppe und eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind (Komponente I), mit einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren, das mindestens einfach durch eine Aminogruppe funktionalisiert ist (Komponente II), wobei Komponente I und Komponente II voneinander verschieden sind.
- Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet,
- daß Komponente II aus aliphatisch ungesättigten Monomeren besteht, die mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind.
 - Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet,
- daß Komponente I aus aliphatisch ungesättigten Monomeren besteht, die in ihrer Estergruppe mindestens einfach durch eine Aminogruppe funktionalisiert sind.
 - Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet,
- daß Komponente I aus Acrylsäureester oder Methacrylsäureestern besteht, die mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind.
 - 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13,
- 25 dadurch gekennzeichnet,
 - daß für Komponente I und II jeweils durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisierte aliphatisch ungesättigte Monomere der allgemeinen Formel

 $R_1 N R_2 R_3$

mit R_1 :

Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 50 C-Atomen, die

durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können und

 R_2, R_3 :

Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 25 C-Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können, wobei R₂ und R₂ gleich oder verschieden sind

R₃ gleich oder verschieden sind,

eingesetzt werden, mit der Maßgabe, daß R₁ für Monomeren der Komponente I eine Estergruppe enthält.

10

5

- 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisation auf einem Substrat durchgeführt wird.
- 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 15,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß die Copolymerisation als Pfropfpolymerisation eines Substrats durchgeführt wird.
 - 17. Verfahren nach Anspruch 16,
- daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung,
 Coronabehandlung, Beflammung, Ozonisierung, elektrische Entladung oder γ-Strahlung
- aktiviert wird.
- 25 18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung mit einem Photoinitiator aktiviert wird.
- 30 19. Verwendung der antimikrobiellen Copolymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Erzeugnissen mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Copolymer.

- 20. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Anspruche 1 bis 9 zur Herstellung von medizintechnischen Artikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Copolymer.
- 5 21. Verwendung der antimikrobiellen Copolymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Hygieneartikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Copolymer.
- Verwendung der antimikrobiellen Copolymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 in
 Lacken, Schutzanstrichen und Beschichtungen.

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders od r Anwalts	WEITERES		ie Übermittlung des internationalen
0.Z. 5448-WO	VORGEHEN	zutreffend, nachstehen	omblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit der Punkt 5
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeld (Tag/Monat/Jahr)	edatum	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)
PCT/EP 00/02799	30/03/20	000	12/05/1999
Anmelder			121 031 1777
CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TE	CHNOLOGIE UND	INNOVATIO	
Dieser internationale Recherchenbericht wurd Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Int	e von der Intemationalen emationalen Büro überm	Recherchenbehörde er ittelt.	stellt und wird dem Anmelder gemäß
Dieser internationale Recherchenbericht umfa	.Bt insgesamt 3	Blåtter.	
X Darüber hinaus liegt ihm jew	eils eine Kopie der in die	sem Bericht genannten	Unterlagen zum Stand der Technik bei.
Grundlage des Berichts			
a. Hinsichtlich der Sprache ist die inter	nationale Recherche auf	der Grundlage der inten	nationalen Anmeldung in der Sprache
durchgeführt worden, in der sie einge	areicht wurde, sofem unt	er diesem Punkt nichts a	anderes angegeben ist.
Die internationale Recherche Anmeldung (Regel 23.1 b)) o	ist auf der Grundlage ei Jurchgeführt worden.	ner bei der Behörde ein	gereichten Übersetzung der international n
b. Hinsichtlich der in der internationaler	n Anmeldung offenbarten	Nucleotid- und/oder A	Aminosäuresequenz ist die internationale
Recherche auf der Grundlage des So in der internationalen Anmelo	_		
zusammen mit der internatio	•		ereicht worden ist.
bei der Behörde nachträglich		•	
bei der Behörde nachträglich			t.
	trāalich einaereichte sch	iftliche Sequenzprotoko	il nicht über den Offenbarungsgehalt der
Die Erklärung, daß die in con wurde vorgelegt.	nputerlesbarer Form erfa	ßten Informationen dem	schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen,
2. Bestimmte Ansprüche hab	on sieh ele nicht reche	ahlashas asudagan (aja)	F - F-14 IV
Bestimmte Ansprüche hab Mangelnde Einheitlichkeit d			ne Feld I).
o	an Ellinating (Sielle I el	u 11).	
4. Hinsichtlich der Bezelchnung der Erfind	lung		
X wird der vom Anmelder einge	ereichte Wortlaut genehm	igt.	
wurde der Wortlaut von der E	Behörde wie folgt festges	etzt:	
5. Hinsichtlich der Zusammenfassung			
wird der vom Anmelder einge	ereichte Wortlaut genehm	igt.	
wurde der Wortlaut nach Reg	innerhalb ines Monats n	l angegebenen Fassung ach dem Datum der Ab	g von der Behörde festgesetzt. Der sendung di ses internationalen
6. Folgende Abbildung der Zelchnungen is	•	ung zu v röffentlich n: A	Abb. Nr
wie vom Anmelder vorg schl			keine der Abb.
weil der Anm Ider selbst kein	ıe Abbildung vorgeschlaç	en hat.	
weil diese Abbildung die Erfin	idung besser kennzeichn	et.	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PEP 00/02799

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGS ÉENSTANDES IPK 7 C08F220/34 C08F220/60 C08J7/18 A01N37/20

A01N33/02

A01N37/12

Nach der internationalen Patentklassifikation (iPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsuttierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 208 016 A (ASAO KOUICHIRO ET AL) 4. Mai 1993 (1993-05-04) Spalte 1, Zeile 45 -Spalte 2, Zeile 2 Spalte 4, Zeile 1 - Zeile 26 Spalte 5, Zeile 25 - Zeile 38 Spalte 5, Zeile 59 -Spalte 6, Zeile 16 * Beispiel 8 (reference example 8) * * Tabelle 5 - sample E * Ansprüche 1,2	1-6, 11-16, 21-24
	EP 0 862 858 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 9. September 1998 (1998-09-09) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 53 -Seite 3, Zeile 29 Ansprüche 1-14	1-24

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie		
 Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeidedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeidedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist 	and and and and are Titled and a little and a		
Datum des Abechlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts		
2. August 2000	10/08/2000		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31–70) 340–3016	Bevollmächtigter Bediensteter Bettels, B		

ITERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

	NTERNATIONALER RECHERCHENRERICHT			
INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationales Aktenzeichen PEREP 00/02799		
tegorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kom	menden Teile	Betr. Anspruch Nr.	
	EP 0 872 512 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 21. Oktober 1998 (1998-10-21) in der Anmeldung erwähnt Spalte 6, Zeile 29 -Spalte 13, Zeile 18 Beispiele Ansprüche 1,2,4,5,7,9-22		1-24	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International	Application No
PEP	00/02799

	atent document d in search report		Publication date	ſ	Patent family member(s)	Publication date
US	5208016	A	04-05-1993	EP JP JP	0331528 A 2036106 A 2661241 B	06-09-1989 06-02-1990 08-10-1997
EP	0862858	A	09-09-1998	DE CA JP NO US	19709075 A 2231101 A 10251350 A 980981 A 5967714 A	10-09-1998 06-09-1998 22-09-1998 07-09-1998 19-10-1999
EP	0872512	A	21-10-1998	DE DE DE CA JP US	19715449 A 19732586 A 19754565 A 2234538 A 10298320 A 6001894 A	15-10-1998 04-02-1999 10-06-1999 14-10-1998 10-11-1998 14-12-1999